

## 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応の研究

(第4報) ※アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のオレフィン

添加に依る阻害作用について

浅	岡	忠	知
安	川	三	郎
金	盛	隆	吉
荒	館	重	和

On the Reaction between Metallic Aluminium and Carbon Tetrachloride:—

IV. Retardation of the Reaction between Aluminium Particles and Carbon Tetrachloride with Various Olefines.

Tadatomo ASAOKA  
 Saburo YASUKAWA  
 Ryukichi KANAMORI  
 Shigekazu ARADACHI

In the previous investigation, the retardation of the reaction between aluminium particles and carbon tetrachloride due to a little addition of inhibitors, such as, acetophenone, benzophenone or cyclohexanone, has been studied, and further, the utilization of these inhibitors has been investigated in the research dealing with the comparison of the catalytic activities of various anhydrous  $\text{AlCl}_3$ . Many other Donor reagents show similar inhibiting ability, and hence the present writers carried out analogous studies with four sorts of olefine, that is, cetene, cyclohexene, trichloroethylene and tetrachloroethylene.

The outline of the experimental results may be summarized as follows:—

1). The relation between the induction period and the amount of each olefine added has been investigated for four sorts of olefines.

2). The strength of the inhibiting action of these olefines may be classified into two groups, that is, cyclohexene or cetene is strong, while trichloroethylene or tetrachloroethylene is veryweak. This strength will be ascribed to the formation of the stable addition compound Olefine- $\text{AlCl}_3$  at the reaction temperature.

3). Cyclohexene and cetene are different in the appearance of their inhibiting actions, the former resembling acetophenone, while the latter being alike cyclohexanone.

### 1. 緒 言

アルミニウム粒と四塩化炭素とを反応せしめれば六塩化エタンと塩化アルミニウムをつくるが、この反応には反応誘導期 (Induction Period) があり、それは無水塩化アルミニウム (以後  $\text{AlCl}_3$  と記す) 等の触媒の添加によつて短縮されニトロ化合物やケトン等の Donor reagent の存在に

より延長される。而してこの誘導期の測定は溶液の色の急変によるもので極めて容易である。著者等は Donor reagent としてケトン類を選びアセトフェノン<sup>1)</sup>、ベンゾフェノン<sup>2)</sup>、シクロヘキサノン<sup>3)</sup>の添加の影響を定量的に調べその延長された反応誘導期を各種の  $\text{AlCl}_3$  で短縮してそれらの触媒活性度の比較を企画したのが前報迄の研究である。本報に於ては Donor reagent としてオレフィンを用いその添加の影響を調べた結果を報告する。オレフィンとしてはセテン、シクロヘキセン、三塩化エチレン、四塩化エチレンの四種を使用した。

## 2. 実 験

(i) 実験試料 四塩化炭素：和光一級品を乾燥後蒸溜し表-1に示す如き三種の試料を使用した。アルミニウム粒：武田化学の化学用純で約 30~60mesh のものを使用した。セテン：化学用セテ

表 - 1  $\text{CCl}_4$ 試料の物理恒数

	B .P.	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$
試 料 a	76.2~76.9	1.4600	—
〃 b	76.0~76.5	1.4599	1.5943
〃 c	76.2~76.7	1.4602	1.5954
純 品	76.75	1.4604	1.5955

ルアルコールをエチルアルコールに溶解し粘土を触媒として 300~360°C で脱水し乾燥の後、二三回分溜を繰返し 145~155°C/14~16mm のものを集めた。これは Egloff の著書<sup>4)</sup>に記載されてあるセテンの沸点 154~155°C/15mm に近似であつてその  $n_D^{20}$  は 1.4439 (純品の  $n_D^{19}$  は 1.4420),  $D_4^{20}$  は 0.7869 (純品の  $D_4^{15}$  は 0.7842) のものである。シクロヘキセン：シクロヘキサノール (純品沸点 160°C) の沸点 159~161°C のものを粘土を触媒として 240~270°C で脱水し乾燥後分溜して次の性質のものとつた。沸点 83.0°C (純品の沸点 83.0°C),  $D_4^{20}$  0.8178 (純品の  $D_4^{20}$  0.8109)。三塩化エチレン：東亜合成化学工業株式会社高岡工業所試験室試料を蒸溜し次の性質のものとつた。沸点 86.0~86.1 °C (純品の沸点 86.95 °C),  $n_D^{20}$  1.4782 (純品の  $n_D^{17}$  1.4791),  $D_4^{20}$  1.4656 (純品の  $D_4^{20}$  1.4649) のものである。四塩化エチレン：東亜合成化学工業株式会社高岡工業所試験室試料を蒸溜し沸点 119.5~121.0 °C (純品 121.2° C),  $n_D^{20}$  1.5065 (純品 1.5055),  $D_4^{20}$  1.6221 (純品の  $D_4^{15}$  1.6311) のものである。 $\text{AlCl}_3$ ：日本曹達株式会社二本木工場試験室試料の白色小粒品を粉碎して使用した。

(ii) 実験装置 第1報<sup>1)</sup>に於て説明したものと全く同じであるからここでは省略する。

(iii) 実験方法及び結果 実験 I：実験方法は概略前報迄のものと同じであるが要点のみを記しておく。四塩化炭素 30.0g とアルミニウム粒 0.5g に或量のオレフィンを加えこの混合物を反応容器に入れて予め約 85°C に加熱しておいた浴の中に漬けると 2~3 分で沸騰を初めるのでこの沸騰開始の時刻を起点とし、反応混合物が徐々に着色して行つて濃度を増加し、遂に暗褐色不透明となる所を終点としてその間の時間を以て誘導期とする。而してオレフィン添加量を種々に変化し他の条件を同一としてこのような実験を繰返しオレフィン添加量と誘導期との関係を求めた。図-1 にはシクロヘキセン添加の影響及びセテン添加の影響を示し 図-2 には三塩化エチレン及び四塩化エチレン添加の影響をまとめて示した。

図-1, シクロヘキセン及びセテン添加の影響

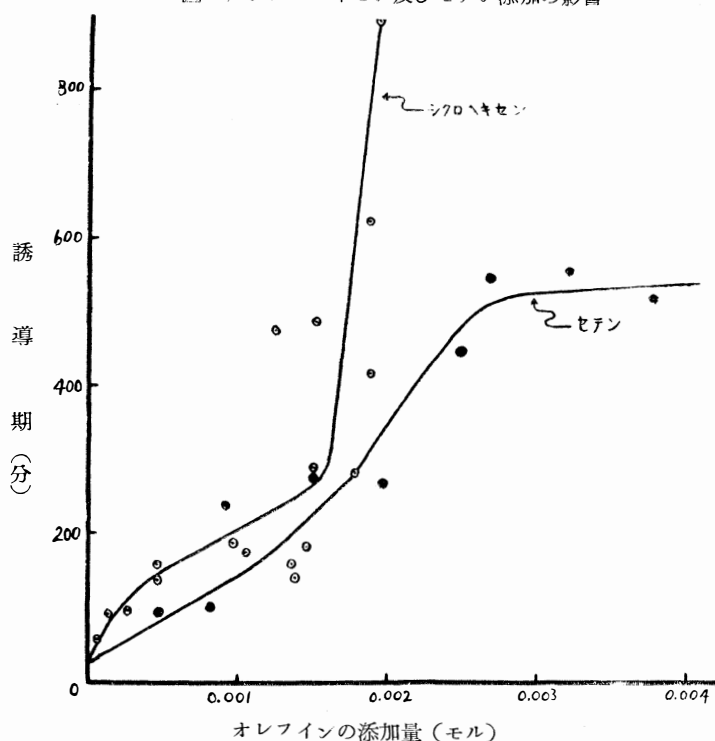
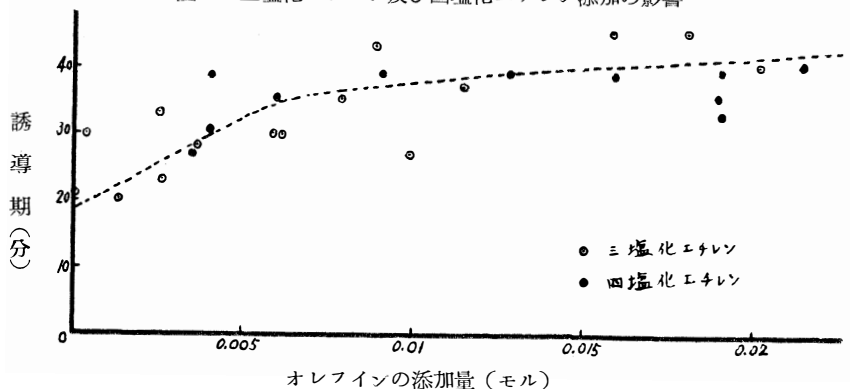


図-2. 三塩化エチレン及び四塩化エチレン添加の影響



実験Ⅱ：四塩化炭素及びアルミニウム粒の量は実験Ⅰと同様であるが ag のオレフィンの他に bg の  $\text{AlCl}_3$  を加えた場合である。 $\text{AlCl}_3$  は粉碎して使用した。加える操作につき述べると秤量した  $\text{AlCl}_3$  試料を反応容器に入れ次にオレフィンを四塩化炭素にて洗い込みながら両者を加えアルミニウム粒を加えないで浴の中に漬けて軽微な沸騰状態に 30分 (或は60分) 間保つて予備処理をする。この間にオレフィンと  $\text{AlCl}_3$  を充分反応せしめるわけである。オレフィンとしてシクロヘキセン或はセテンを用いる場合はこの予備処理により溶液は黒変し黒色の固体が器壁に附着する。然し三塩化エチレン或は四塩化エチレンの場合は溶液が黄橙色になるだけである。このようにして充分反応したら反応容器を一旦浴外に出して  $50^\circ\text{C}$  以下になつてからアルミニウム粒を投入した後再び浴中に入れて実験Ⅰと同様にして誘導期を測定する。但しシクロヘキセン或はセテンの場合は予備処理中に黒色の固体が析出するのでアルミニウム粒を加える前に遠心沈澱器にかけて固形

物を取除いておいた。実験結果は表-2 に示され、 $\text{AlCl}_3$  とオレフィンを同時に添加した場合と

表-2 オレフィンと  $\text{AlCl}_3$  同時添加の影響

No.	オレフィンの種類	添加量モル	同時に加える $\text{AlCl}_3$ の添加量モル	誘導期 分
1	三塩化エチレン	0.0862	0	33
		0.0862	0.0023	7
2	四塩化エチレン	0.0155	0	39
		0.0155	0.0042	10
3	セテン	0.0029	0	540
		0.0029	0.0014	213
4	シクロヘキセン	0.0013	0	235
		0.0013	0.0006	152

$\text{AlCl}_3$  を加えないでオレフィンのみを添加した場合との誘導期の差について知る事が出来た。

### 3. 実験結果の考察

実験 I について この条件の下でシクロヘキセンは 0.0025 モル (0.21g) 迄、セテンは 0.0037 モル (0.84g) 迄についてその添加量と誘導期の関係を求めた。シクロヘキセンの添加量と誘導期の関係は図-1 に示す如く 0.00155 モル以上になると急に誘導期が延長して阻害作用が大きくなり図には表わし得なかつたが最高 0.00255 モルの 4523分迄測定してある。即ち大略に於て 0.00155 モル、270分の点で折れるような二つの直線で示される。これは第 1 報に於て述べたアセトフェノンの阻害の曲線とよく似ている。

次にセテンの場合はシクロヘキセンの場合と著しく趣を異にしその添加量が相当増加しても誘導期への影響は最初の少量の際程著しくない。即ち 0.0027 モル以上では阻害作用は殆んど大きくなりません。これは第 2 報及び第 3 報に於て述べたベンゾフェノン及びシクロヘキサノンの阻害の曲線と少々類似している。次に三塩化エチレンは 0.0217 モル (2.85g)迄、四塩化エチレンは0.0368モル (6.10g) 迄についてその添加量と誘導期の関係を求めた。この場合は何れも図-2 に示す如く誘導期は殆んど延長していない。即ちオレフィンを添加しないときの21分が最高40分位に延長しているだけである。

シクロヘキセン及びセテンの阻害作用が大きいのは、この反応温度に於て  $\text{AlCl}_3$  との間に割に安定な附加化合物が出来るため、反応によつて生成する  $\text{AlCl}_3$  を消耗して反応が遅れるものと考えられる。又三塩化エチレン及び四塩化エチレンの場合に阻害作用が殆んどないのは置換塩素基の影響などによつて  $\text{AlCl}_3$  との間にこの反応温度に於ては安定な附加化合物が生成しないため反応によつて生じた  $\text{AlCl}_3$  の自己触媒作用により反応が直ちに進むからであると考えられる。

三塩化エチレン及び四塩化エチレンには阻害作用が殆んどないので一応考慮外としシクロヘキセン及びセテンと前報迄に述べたケトン類との阻害作用を比較すると大体二つの型があることがわか

る。即ちアセトフェノンとシクロヘキセンの場合は添加量が或量以上になると阻害作用が急に大きくなりベンゾフェノン、シクロヘキサノン及びセテンの場合は添加量が或量以上になると初めの少量の際程には阻害作用が大きくなる。これは  $\text{AlCl}_3$  との間に出来る附加化合物がこの反応温度で液体であるか固体であるかによるものと当初は考えていた。ところがアセトフェノン、シクロヘキサノンから出来る附加化合物は液体でベンゾフェノン、シクロヘキセン及びセテンの場合に固体であることから、このような考えは正しくない。そこで現在のところ次のように考えている。即ちアセトフェノン、シクロヘキセンの場合には附加化合物が割合に安定で第2段の変化を起さないため阻害作用は急激に大きくなり、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン及びセテンの場合には生成した附加化合物が塩素の分子内移動などによつて第2段の変化を起し割合に不安定なため阻害作用は適当な大きさにとまつていてと考えて一応説明出来る。然し明確な判定は他の方面の測定例えば電導度の測定等によつて決定したいと考えている。

実験Ⅱについて 前報<sup>1)</sup>にはケトンと  $\text{AlCl}_3$  との混合物添加につき定量的に実験を行つたがオレフィンの場合は定性的に二三の実験を行つたに過ぎない。表-2 に示した如く三塩化エチレン及び四塩化エチレンの場合は遙かに少量の  $\text{AlCl}_3$  (三塩化エチレンの場合は約  $\frac{1}{37}$  量の  $\text{AlCl}_3$ , 四塩化エチレンの場合は約  $\frac{1}{4}$  量の  $\text{AlCl}_3$  となつてゐる) を同時に添加しても誘導期は非常に短縮され、無添加(オレフィンも  $\text{AlCl}_3$  も加えない) のときの 21分よりも更に短縮されて数分になつてしまうことから、附加化合物が生成しないで  $\text{AlCl}_3$  の触媒作用のみが強く働くものと考えられる。又セテン及びシクロヘキセンの場合は約  $\frac{1}{2}$  量の  $\text{AlCl}_3$  を加えることによつて誘導期は大きく短縮されるが、それでも尙数百分台で反応はまだ相当に遅れている。これは  $\text{AlCl}_3$  との間に附加化合物が出来るが尙過剰のセテン或はシクロヘキセンの阻害作用が残つてゐるためであると推定される。而して  $\text{AlCl}_3$  とシクロヘキセン或はセテンの間に生成する附加化合物の型は 1.0 モル : 1.0 モルのものであると考えられるが測定値が少いので確定的には判定し難い。

#### 4. 総 括

(i) 金属アルミニウムと四塩化炭素との反応につき Donor reagent としてオレフィンを添加しその添加量と反応誘導期との関係を調査した。オレフィンとしてはシクロヘキセン、セテン、三塩化エチレン、四塩化エチレンを用いた。

(ii) シクロヘキセンとセテンは阻害作用が大きく三塩化エチレンと四塩化エチレンは殆んど阻害作用がない。これはこの反応温度に於てオレフィンと  $\text{AlCl}_3$  との間に安定な附加化合物が出来るか否かによるものである。

(iii) シクロヘキセンとセテンは阻害の様相を異にしシクロヘキセンはアセトフェノンの場合と類似でセテンはシクロヘキサノンの場合と類似である。

終りに臨み三塩化エチレン及び四塩化エチレンは東亜合成化学工業株式会社高岡工業所より、 $\text{AlCl}_3$  は日本曹達株式会社二本木工場より恵与されたものである。記して深甚の謝意を表する。

※ 日本化学会第6年会(昭和28年4月5日)に発表。

#### 文 献

- 1) 浅岡忠知, 本誌 3, (1951) 49.
- 2) 浅岡忠知, 本誌 4, (1953) 52.
- 3) 浅岡, 安川, 荒館, 本誌 4, (1953) 58.
- 4) Egloff, "Physical Constant of Hydrocarbon" Vol. II, New York (1939).